

**METAL OXIDE PRECURSOR SOLUTION AND METAL OXIDE THIN FILM**

Patent Number: JP2001342018  
Publication date: 2001-12-11  
Inventor(s): HARA YOSUKE; SHINAGAWA AKIHIRO; SHINDO NAGAMITSU; RENGAKUJI SEIICHI  
Applicant(s): JAPAN CARLIT CO LTD:THE;; RENGAKUJI SEIICHI  
Requested Patent: ☒ JP2001342018  
Application Number: JP20000162453 20000531  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01G1/02; B01J35/02; C01G23/04  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a metal oxide precursor solution having excellent storage stability which comprises an aromatic compound solvent - a metal oxide polymer complex where the metal oxide polymer has higher degree of polymerization than a metal oxide oligomer and is structurally well controlled in two dimensional directions based on the surface of the aromatic ring, and to provide a uniform metal oxide thin film having no crack which is formed using the solution.

**SOLUTION:** This metal oxide thin film is obtained by a process comprising the steps of mixing 0.03 to 3.0 mol of a metal salt with 1 L of an aromatic compound solvent containing water in an amount of 0.01 mol to less than 0.1 mol based on 1 mol of the metal salt, heating to hydrolyze the metal salt, adding alcohol solution containing water in an amount of 0.1 mol to 2.0 mol based on 1 mol of the metal salt, mixing and heating to hydrolyze the metal salt into a metal hydroxide, dehydrating and condensing the metal hydroxide, and concentrating to obtain a metal oxide precursor solution. The metal oxide thin film is obtained by coating the precursor solution onto a substrate, drying and heat-treating.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-342018  
(P2001-342018A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 G 1/02		C 0 1 G 1/02	4 G 0 4 7
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	C 4 J 0 3 8
// C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-162453(P2000-162453)

(22) 出願日 平成12年5月31日 (2000.5.31)

(71) 出願人 000228349

日本カーリット株式会社  
東京都千代田区神田和泉町1番地

(71) 出願人 599038053

蓮覚寺 聖一  
富山県富山市栗島1丁目8番27-110号

(72) 発明者 原 陽介

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 品川 昭弘

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物前駆体溶液及び金属酸化物薄膜

(57) 【要約】

【課題】 芳香環の面を基準として二次元方向に十分に構造規制され、かつ金属酸化物オリゴマーよりも重合度の高い金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体を含有する、保存安定性に優れた金属酸化物前駆体溶液と、該溶液を用いて形成させたクラックの全くない均質な金属酸化物薄膜を提供する。

【解決手段】 金属塩1モルに対して0.01モル以上、0.1モル未満となる量の水を含有させた芳香族化合物溶媒1Lと金属塩0.03~3.0モルとを混合させた後、加熱させ、金属塩を加水分解させる。ついで金属塩1モルに対して0.1~2.0モルとなる量の水含有アルコール溶液を加え、混合させた後、加熱させ、金属塩を加水分解させ金属水酸化物とする共に、金属水酸化物を脱水縮合させた後、濃縮して金属酸化物前駆体溶液を得る。基体上に、前記溶液を付着、乾燥、熱処理させて金属酸化物薄膜を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属塩1モルに対して0.01モル以上、0.1モル未満となる量の水を含有させた芳香族化合物溶媒と金属塩とを混合させた後、加熱させ、金属水酸化物—芳香族化合物溶媒錯体と金属塩—芳香族化合物溶媒錯体との混合物含有溶液を形成させ、ついで該混合物含有溶液と水含有アルコール溶液とを混合させた後、加熱、濃縮させてなることを特徴とする金属酸化物前駆体溶液。

【請求項2】 芳香族化合物溶媒が、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、アセトフェノン、エトキシベンゼン、エチルベンゾエイト、メチルベンゾエイト、ナフタリン、ジメチルアニリンまたはアニリンからなる群から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の金属酸化物前駆体溶液。

【請求項3】 金属塩の金属が、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Cr、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Ta、W、Ru、Os、Ir、Pb、Bi、La、Ce、Gdからなる群から選ばれた少なくとも1種以上であり、かつ金属塩がアルコキシド、有機酸塩または無機塩であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の金属酸化物前駆体溶液。

【請求項4】 金属塩が、芳香族化合物溶媒1Lに対して0.01～3.0モルであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の金属酸化物前駆体溶液。

【請求項5】 水含有アルコール溶液の水濃度が0.46～9.2モル/Lであり、かつアルコールが炭素数1～10のアルコールからなる群から選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の金属酸化物前駆体溶液。

【請求項6】 水含有アルコール溶液が、金属塩1モルに対して水0.1～2モルとなる量であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の金属酸化物前駆体溶液。

【請求項7】 基体上に、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の金属酸化物前駆体溶液を付着、乾燥、熱処理させてなることを特徴とする金属酸化物薄膜。

【請求項8】 熱処理温度が、300～1100℃であることを特徴とする請求項7に記載の金属酸化物薄膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学材料、光電変換材料、電子材料、表面保護膜、光触媒等に好適な金属酸化物薄膜及び該薄膜の形成に用いられる金属酸化物前駆体溶液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、金属酸化物薄膜は、化学的気相成長法（以下、CVD法と略記）、物理的蒸着法（以下、PVD法と略記）またはゾルゲル法により形成されていた。

【0003】 CVD法やPVD法では、大面積の基体上に薄膜を形成させることができず、また、真空系を必要とするため高価となり、経済性の点で問題がある。さらに、PVD法で用いる原料のターゲットは、高価である。

【0004】 一方、ゾルゲル法では、大面積の基体上に薄膜を形成させることができ、原料のゾル液は、安価であり、経済性に優れている。

【0005】 一般に、ゾルゲル法では、まず、金属塩をアルコール溶媒で溶解させた後、酸やアルカリ触媒を添加させて、金属塩を加水分解させ金属水酸化物とすると共に、この金属水酸化物を脱水縮合させることにより、ゾル液を得る。このゾル液は、金属酸化物微粒子の分散溶液すなわちコロイド溶液である。ついで、基体上に、得られたゾル液を付着、乾燥させた後、熱処理させることにより、加水分解、脱水縮合させて、金属酸化物薄膜を形成させる。

【0006】 金属酸化物微粒子の分散溶液であるゾル液を用いて形成される薄膜は、微粒子の集合体であり、微粒子間の結合力が弱く、クラックが生じやすいという欠点を有している。

【0007】 クラックをできるだけ発生させずに均質な薄膜を形成させるには、1回の工程で形成させる薄膜の厚さを極力薄くしなくてはならず、目的とする厚さの薄膜を得るためには、複数回の工程を繰り返さなくてはならず、多大の時間を要し、作業性に劣るという問題点があった。

【0008】 T.Yoko, K.Kamiya and S.Sakka, Yogyo Kyo kaishi, 95, 1987, p.150や加藤薫一、ニューセラミックス, 9, No.8, 1996, p.28に記載されているゾルゲル法では、1回の工程で形成される薄膜の厚さは、約0.1μmであった。

【0009】 また、空気中の水分により、金属塩の三次元方向への加水分解が加速されてしまうため、乾燥不活性ガス下で過剰の水が存在しないようにして、ゾル液を調製しなくてはならなかった。

【0010】 さらに、得られたゾル液は、空気中の水分により凝集し、最後には沈殿またはゲルとなり使用できなくなるので、密閉容器中で保存する必要がある。しかしながら、密閉容器中、冷暗所保存しても、1～3ヶ月で、沈殿またはゲルとなり、寿命が短く、保存安定性に解決すべき点が残されていた。

【0011】 特開平11-222690号公報には、チタンアルコキシドを溶解させた芳香族化合物溶媒に、チタンアルコキシド1モルに対し水が0.1モル以上となる量の水含有アルコール溶液を添加させた後、チタンア

ルコキシドを加水分解させチタン水酸化物とすると共に、チタン水酸化物を脱水縮合させて得た高分子状二酸化チタン溶液が開示されている。また、該公報には、芳香族化合物溶媒は、チタンアルコキシドの加水分解、チタン水酸化物の脱水縮合を、芳香環の面を基準にして二次元方向に進行させるために用いられ、形成された高分子状二酸化チタンは、芳香環の面を基準にして二次元方向に構造規制された平面構造であることが開示されている。

【0012】しかしながら、該公報では、芳香族化合物溶媒による二次元方向への構造規制は、チタンアルコキシド全てには及ばず、形成された高分子状二酸化チタンには、二酸化チタンの分子鎖が三次元方向に脱水縮合されたものが一部含まれており、低重合度の二酸化チタンオリゴマーであった。

【0013】該公報において、開放下、基体上に、該高分子状二酸化チタン溶液を付着、乾燥させた場合、空気中の水分により、未反応のチタンアルコキシドが急激に加水分解され、かつ芳香族化合物溶媒が急激に蒸発する結果、高分子状二酸化チタンの三次元方向への脱水縮合が加速され、得られた薄膜は、クラックが発生しやすい。これを防止するために、該公報では、溶媒雰囲気下でゆっくりと乾燥させる必要があると記載されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、芳香環の面を基準にして二次元方向に十分に構造規制され、かつ金属酸化物オリゴマーよりも重合度の高い金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体を含有する、保存安定性に優れた金属酸化物前駆体溶液を提供することであり、また、該金属酸化物前駆体溶液を用いて形成されたクラックの全くない均質な金属酸化物薄膜を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、上記課題を解決し得る金属酸化物前駆体溶液及び金属酸化物薄膜を得、本発明を完成するに至った。

【0016】すなわち、本発明は、金属塩1モルに対して0.01モル以上、0.1モル未満となる量の水を含有させた芳香族化合物溶媒と金属塩とを混合させた後、加熱させ、金属水酸化物-芳香族化合物溶媒錯体と金属塩-芳香族化合物溶媒錯体との混合物含有溶液を形成させ、ついで該混合物含有溶液と水含有アルコール溶液とを混合させた後、加熱、濃縮させてなることを特徴とする金属酸化物前駆体溶液であり、また、基体上に、該金属酸化物前駆体溶液を付着、乾燥、熱処理させてなることを特徴とする金属酸化物薄膜である。

【0017】以下、本発明について、詳細に説明する。

【0018】本発明の金属酸化物前駆体溶液は、以下により調製される。

【0019】まず、金属塩1モルに対して0.01モル

以上、0.1モル未満となる量の水を含有させた芳香族化合物溶媒1Lに対して、金属塩が0.01~3.0モルとなるように溶解させ、ついで、温度30~200℃で1~24時間加熱させ、金属塩を加水分解させて、芳香環の面を基準にして二次元方向に十分に構造規制された金属水酸化物-芳香族化合物溶媒錯体と未反応の金属塩-芳香族化合物溶媒錯体との混合物含有溶液を得る。

【0020】本発明に用いられる芳香族化合物溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、アセトフェノン、エトキシベンゼン、エチルベンゾエイト、メチルベンゾエイト、ナフタリン、ジメチルアニリンまたはアニリンがあげられ、これらの少なくとも1種以上が用いられる。

【0021】本発明に用いられる芳香族化合物溶媒中に含有させる水の量は、金属塩1モルに対して0.01モル以上、0.1モル未満である。

【0022】芳香族化合物溶媒中に予め含まれている水の量が上記範囲内の時は、そのまま用いられ、金属塩1モルに対して0.01モルに満たない時は、水含有アルコール溶液等を芳香族化合物溶媒に適宜添加させて、水の量が上記範囲内となるように調製される。

【0023】芳香族化合物溶媒中の水の量が、金属塩1モルに対して0.01モル未満でも、水が存在しさえすれば、金属塩の加水分解を長時間行うことにより、二次元方向に十分に構造規制された金属水酸化物-芳香族化合物溶媒錯体を得ることは、理論的には可能である。しかしながら、あまりにも長時間を要するため、経済性に劣り、実用的でない。

【0024】一方、水の量が、金属塩1モルに対して0.1モル以上の場合、芳香族化合物溶媒中において、過剰の水が部分的に存在し、金属塩の加水分解が芳香環の面を基準にして三次元方向に進行するため、二次元方向に構造規制された金属水酸化物-芳香族化合物溶媒錯体を得ることができない。このため、本発明の金属酸化物前駆体溶液を得ることができない。

【0025】以上のように、芳香環の面を基準にして二次元方向に十分に構造規制され、かつ金属酸化物オリゴマーよりも重合度の高い金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体を含有する、本発明の金属酸化物前駆体溶液を得るためには、芳香族化合物溶媒に含有させる水の量を、金属塩1モルに対して0.01モル以上、0.1モル未満となるように調整することが重要である。

【0026】本発明に用いられる金属塩の金属は、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Cr、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Ta、W、Ru、Os、Ir、Pb、Bi、La、Ce、Gdからなる群から選ばれた少なくとも1種以上である。

【0027】本発明に用いられる金属塩は、上記金属の

アルコキシド、有機酸塩または無機塩である。

【0028】アルコキシドとしては、例えば、エトキシド、*n*-プロポキシド、*iso*-プロポキシド、*n*-ブトキシド、*iso*-ブトキシド、*sec*-ブトキシド、*tert*-ブトキシド等があげられる。

【0029】有機酸塩としては、例えば、フェノール塩、1, 3-ジケトン型化合物、カルボン酸塩等があげられる。

【0030】無機塩としては、例えば、塩化物、硫酸塩等があげられる。

【0031】本発明に用いられる金属塩の量は、前記範囲内となる量の水を含有させた芳香族化合物溶媒1Lに対して、0.01~3.0モルである。

【0032】金属塩の量が、芳香族化合物溶媒1Lに対して0.03モル未満の場合、金属塩濃度が低すぎるため、金属塩の加水分解に長時間を要し、経済性に劣る。

【0033】また、3.0モル超の場合、芳香族化合物溶媒による二次元方向への構造規制が不十分となり、金属塩の加水分解が芳香環の面を基準として三次元方向にも進行し、本発明の金属酸化物前駆体溶液を得ることができない。

【0034】上記調製された金属塩を溶解させた芳香族化合物溶媒を、温度30~200℃で1~24時間加熱させて、金属塩を加水分解させることにより、金属塩-芳香族化合物溶媒錯体を経て、芳香環の面を基準として二次元方向に十分に構造規制された金属水酸化物-芳香族化合物溶媒錯体と未反応の金属塩-芳香族化合物溶媒錯体との混合物含有溶液を得る。

【0035】ベンゼンとチタンアルコキシドを用いた場合、ベンゼン-チタン-ベンゼンのようなサンドイッチ構造のベンゼノイド-チタン錯体が形成され、チタンアルコキシドの加水分解がベンゼン環の面を基準にして二次元方向に促進されるので、二次元方向に十分に構造規制されたチタン水酸化物-ベンゼン錯体を形成させるのに好都合である。また、ベンゼンは、疎水性であり、かつ水の溶解度も極めて小さいため、チタンアルコキシドの加水分解を制御するのに好都合である。

【0036】次に、先に得られた混合物含有溶液に、金属塩1モルに対して水0.1モル~2.0モルとなる量の水含有アルコール溶液を添加させた後、温度30~200℃で1~24時間加熱させて、未反応の金属塩を加水分解させ金属水酸化物とすると共に、金属水酸化物の脱水縮合により、芳香環の面を基準にして二次元方向に十分に構造規制された金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体を形成させ、さらに、濃縮させた後、金属イオン濃度として0.05~5.0モル/Lとなるように濃度調整させて、本発明の金属酸化物前駆体溶液を得る。

【0037】本発明に用いられる水含有アルコール溶液は、水濃度が0.46~9.2モル/Lであり、かつアルコールが炭素数1~10のアルコールからなる群から

選ばれた少なくとも1種以上である。

【0038】本発明に用いられるアルコールとしては、例えば、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール等があげられる。

【0039】水含有アルコール溶液中のアルコールは、水の活量を制御して、金属塩の加水分解を制御させるためのものであり、水とアルコールの配合割合が重要である。

【0040】水含有アルコール溶液中の水濃度が0.46モル未満/L場合、金属塩の加水分解が抑制されすぎて、長時間を要し、経済性に劣る。また、9.2モル超/Lの場合、金属塩の加水分解が加速されて、金属酸化物高分子が形成されず、不都合である。

【0041】混合物含有溶液に添加される水含有アルコール溶液は、金属塩1モルに対して水0.1~2モルとなる量である。

【0042】金属塩1モルに対して水0.1モル未満の場合、金属塩の加水分解、金属水酸化物の脱水縮合が不十分となり、金属酸化物高分子の形成が十分に行われず不都合である。また、2.0モル超の場合、金属塩の加水分解が加速され、金属酸化物高分子の形成が芳香環の面を基準として三次元方向にも進行し、本発明の金属酸化物前駆体溶液を得ることができない。

【0043】本発明の金属酸化物前駆体溶液に含有される金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体は、前記混合物含有溶液中の金属水酸化物-芳香族化合物溶媒錯体の立体構造を、金属塩を加水分解させ金属水酸化物とする共に、金属水酸化物を脱水縮合させ、芳香環の面を基準にして二次元方向に、-M-O-M-架橋構造として進行させたものであり、その重合度は、金属酸化物オリゴマーより高い。

【0044】本発明の金属酸化物前駆体溶液は、芳香環の面を基準にして二次元方向に十分に構造規制され、かつ金属酸化物オリゴマーより重合度の高い金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体を含有しており、従来のゾルゲル法により得られる金属酸化物微粒子の分散溶液であるコロイド溶液とは異なるものである。

【0045】本発明の金属酸化物前駆体溶液は、常温下、密閉容器中で保存した場合、1年以上経過しても、使用可能であり、保存安定性に優れている。

【0046】つぎに、本発明の金属酸化物薄膜は、以下のように形成される。

【0047】基体上に、金属イオン濃度として0.05~5.0モル/Lの金属酸化物前駆体溶液を、付着させ、ついで乾燥により固着させた後、熱処理により結晶化させて、本発明の金属酸化物薄膜を得る。

【0048】本発明の金属酸化物薄膜を形成させるために用いられる基体としては、目的、用途に応じて、材

質、形状、大きさ等適宜選択でき、特に限定されない。例えば、材質としては、ガラス、金属、セラミックス等があげられ、また形状、大きさとしては、1枚の厚板、小断片、ビーズ状球体、リング状物、鎖状物等があげられる。

【0049】金属酸化物前駆体溶液の基体上への付着は、ハケ塗り、スプレー塗布、ディップコート、スピンコート、スクリーン印刷、フローコート等により行われる。

【0050】本発明の金属酸化物前駆体溶液を用いて、一回の工程で形成される金属酸化物薄膜の厚さは、約0.01～約7.0 $\mu\text{m}$ である。薄膜の厚さは、金属前駆体溶液中の金属酸化物高分子-芳香族化合物溶媒錯体の重合度及び金属前駆体溶液濃度により、所望の厚さに制御できる。

【0051】基体上に付着させた金属酸化物前駆体溶液の乾燥は、温度20～150℃で5分～1時間行われ、基体上に金属酸化物ゲル薄膜として固着される。乾燥は、特開平11-222690号公報のような溶媒雰囲気下という特別の条件を必要とせず、自然乾燥あるいは赤外線ランプの照射、乾燥器、電気炉等で行われる。

【0052】ついで、基体上に固着させた金属酸化物ゲル薄膜は、電気炉等を用いて、温度300～1100℃で10分～15時間熱処理され、本発明の金属酸化物薄膜が形成される。

【0053】温度が300℃未満の場合、金属酸化物ゲル薄膜を結晶化できず、不都合である。また、温度1100℃を超えても、温度300～1100℃と同様のものが得られるだけであり、経済性に劣る。

【0054】本発明の金属酸化物薄膜は、クラックの全くない均質な薄膜である。また、特開平11-222690号公報のように、溶媒雰囲気下という特別な条件下での乾燥が不要であり、従来より作業性、経済性に優れている。

【0055】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を実施例に基き説明する。なお、本発明はこれらの実施例になんら限定されない。

【0056】実施例1

まず、芳香族化合物溶媒であるベンゼンに、金属塩であるチタン-n-ブトキシド1モルに対して水0.02モルとなる量の水濃度2.3モル/Lの水含有ブタノール溶液を添加させた。ついで、ベンゼン1Lに対して0.5モルとなる量のチタン-n-ブトキシドを加えた後、温度80℃で10時間加熱を行い、チタン-n-ブトキシドを加水分解させて、チタン水酸化物-ベンゼン錯体とチタン-n-ブトキシド-ベンゼン錯体との混合物含有溶液を得た。

【0057】次に、上記混合物含有溶液に、チタン-n-ブトキシド1モルに対して水0.2モルとなる量の水

濃度2.3モル/Lの水含有ブタノール溶液を加えた後、温度80℃で10時間加熱させ、チタン-n-ブトキシドを加水分解させてチタン水酸化物とすると共に、チタン水酸化物を脱水縮合させて、チタン酸化物高分子-ベンゼン錯体を形成させ、ついで、エバポレーターを用いて、チタンイオンとして1.0モル/Lとなるように濃縮させ、チタン酸化物前駆体溶液を得た。

【0058】得られたチタン酸化物前駆体溶液は、密閉容器中、冷暗所保存時、1年経過後でも、経時変化がなく、十分使用することができた。

【0059】先に得られたチタン酸化物前駆体溶液中に、平均粒径1 $\mu\text{m}$ アルミナで研磨したチタン基体を浸漬させ、ステッピングモーターを用いて、速度0.15mm/秒で引き上げた。ついで、空気中で自然乾燥させた後、電気炉（株）デンケン製KDF900GL）を用いて、空気中、温度500℃で1時間熱処理させた後、室温まで自然放冷させて、チタン酸化物薄膜を得た。

【0060】薄膜厚測定装置（Filmetrics社製F20）を用いて測定したチタン酸化物薄膜の厚さは、約1.2 $\mu\text{m}$ であった。

【0061】得られたチタン酸化物薄膜の表面SEM写真図を、図1に示す。図1より、クラックの全くない均質な薄膜が形成されていることがわかる。

【0062】実施例2

実施例1において、チタン-n-ブトキシド1モルに対して0.09モルとなる量の水濃度2.3モル/Lの水含有ブタノール溶液をベンゼンに添加させた以外は、実施例1と同様にして、チタンイオンとして1.0モル/Lのチタン酸化物前駆体溶液を得た。

【0063】得られたチタン酸化物前駆体溶液は、密閉容器中、冷暗所保存時、1年経過後でも、経時変化がなく、十分使用することができた。

【0064】先に得られたチタン酸化物前駆体溶液を用いて、実施例1と同様にして、厚さ約1.4 $\mu\text{m}$ のチタン酸化物薄膜を得た。得られた薄膜の表面SEM写真図は、実施例1と同様に、クラックの全くない均質な薄膜が形成されていた。

【0065】比較例1

特開平11-222690号公報に準じて、金属酸化物薄膜を形成した。

【0066】チタン-N-ブトキシド0.03モルをベンゼン1Lに溶解させ、温度6℃で、チタン1モルに対し水1モルとなる量の水濃度2.3モル/Lの水含有n-ブタノール溶液を滴下させた後、超音波下、温度6℃で1時間、チタン-N-ブトキシドを加水分解させチタン水酸化物とすると共に、チタン水酸化物を脱水縮合させ、ついで、濃縮させて、チタンイオンとして1.0モルの高分子状二酸化チタン溶液を得た。

【0067】以下、飽和ベンゼン溶媒雰囲気下、容器外より赤外線ランプで間接照射して、温度200℃で20

10

20

30

40

50

分間乾燥させた以外は、実施例1と同様にして、厚さ約0.5  $\mu\text{m}$ のチタン酸化物薄膜を得た。

【0068】得られたチタン酸化物薄膜の表面SEM写真図を、図2に示す。図2より、クラックがわずかに見られる均質な薄膜が形成されていることがわかる。

【0069】比較例2

T.Yoko, K.Kamiya and S.Sakka. Yogyo Kyokaishi. 95, 1987, p.150に準じて、金属酸化物薄膜を形成した。

【0070】室温下、脱水エタノール0.4モルに、チタンイソプロポキシド0.1モルを溶解させた後、攪拌下、温度0℃で脱水エタノール0.4モル、水0.1モル及び塩酸0.008モル溶液を滴下させた後、室温下、チタンイソプロポキシドを加水分解させチタン水酸化物とする共に、チタン水酸化物を脱水縮合させて、チタン酸化物ゾルを得た。以下、得られたチタン酸化物ゾルを用いて、実施例1と同様にして、厚さ約0.09  $\mu\text{m}$ のチタン酸化物薄膜を得た。

【0071】得られたチタン酸化物薄膜の表面SEM写真図を、図3に示す。図3より、細かいクラックが多数散在していることがわかる。

【0072】

【発明の効果】本発明の金属酸化物前駆体溶液は、芳香環の面を基準にして二次元方向に十分に構造規制された平面構造の金属酸化物高分子-芳香族化合物錯体溶媒を

含有し、かつ該前駆体溶液中の金属酸化物高分子の重合度は、金属酸化物オリゴマーよりも高いので、クラックの全くない均質な金属酸化物薄膜を形成させるのに好適である。

【0073】本発明の金属酸化物前駆体溶液は、従来のゾルゲル法により得られる金属酸化物微粒子の分散液であるコロイド溶液と異なり、密閉容器中、冷暗所保存時、1年以上経過しても、使用可能であり、保存安定性に優れている。

【0074】基体上に、本発明の金属酸化物前駆体溶液を付着、乾燥、熱処理させて形成させた金属酸化物薄膜は、クラックの全くない均質な薄膜である。

【0075】また、金属酸化物薄膜の形成に際して、特開平11-222690号公報のような溶媒雰囲気下という特別な条件下での乾燥は、不要であり、作業性、経済性に優れている。

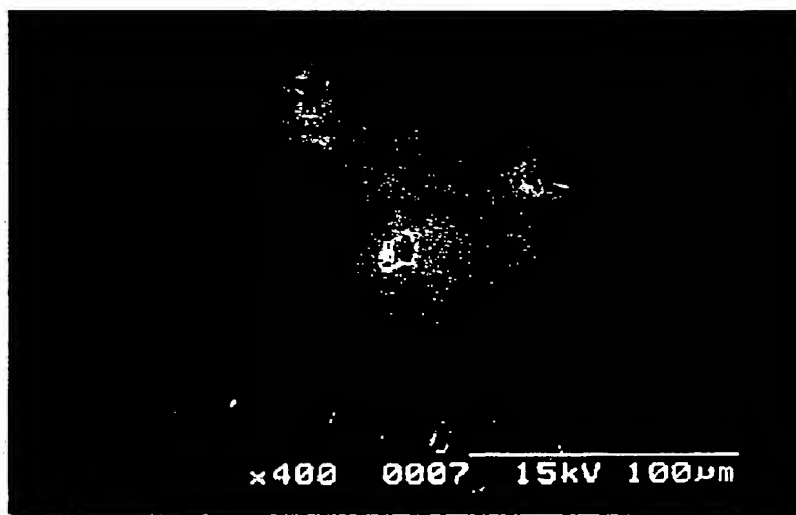
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた金属酸化物薄膜の表面SEM写真図である。

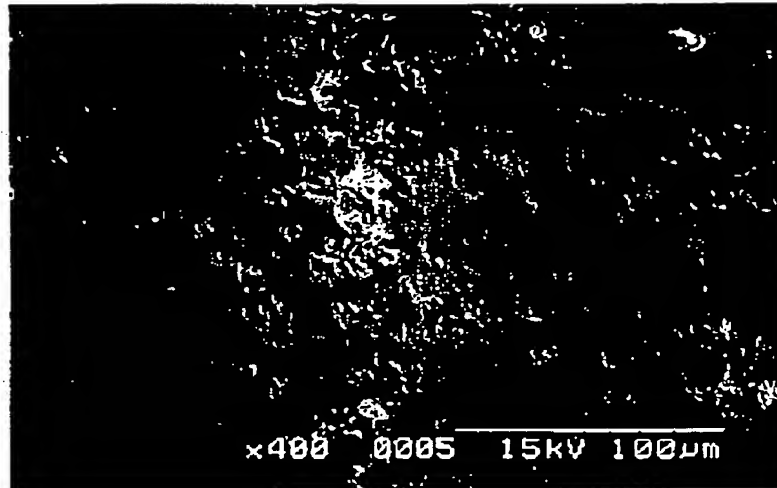
【図2】比較例1で得られた金属酸化物薄膜の表面SEM写真図である。

【図3】比較例2で得られた金属酸化物薄膜の表面SEM写真図である。

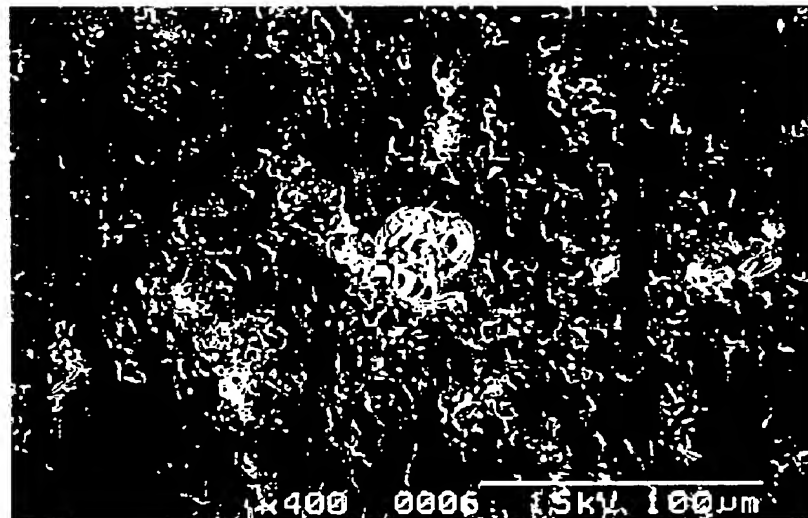
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 進藤 修光  
群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社研究開発センター内  
(72)発明者 蓮覚寺 聖一  
富山県富山市栗島1丁目8番27-110号

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD02  
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B  
BA18 BA48A BB04A BC06A  
BC09A BC10A BC12A BC13A  
BC16A BC17A BC18A BC21A  
BC22A BC23A BC25A BC26A  
BC31A BC35A BC40A BC42A  
BC43A BC44A BC50A BC51A  
BC54A BC55A BC56A BC58A  
BC59A BC60A BC62A BC66A  
BC67A BC68A BC70A BC73A  
BC74A BD05A EA08 FA03  
FB23 FB30 FC07  
4J038 AA011 HA116 HA126 HA156  
HA376 JA04 JA05 JA06  
JA23 JA28 JA33 JA43 JA60  
JA65 JB06 JB21 JC38 KA06  
NA01 NA26 PA19